

Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 15
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

OCENA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Graś

Praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Graś zatytułowana „Wpływ modyfikacji materiału elektrody oraz elektrolitu na parametry pracy anody w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem borowodorku metalu” powstała w Zakładzie Elektrochemii Stosowanej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. Grzegorza Loty.

Zakres tematyczny pracy

Dynamiczny rozwój demograficzny, cywilizacyjny i technologiczny jaki obserwuje się w ostatnich dziesięcioleciach znacząco zwiększył światowe zużycie energii elektrycznej oraz pogłębił problem wyczerpywania się zasobów paliw kopalnych. Niezmiernie ważnym czynnikiem związanym z generowaniem energii z paliw kopalnych jest niekorzystny wpływ na środowisko naturalne, w tym między innymi występowanie kwaśnych deszczy, zubożenie warstwy ozonowej oraz ocieplanie się klimatu, którego konsekwencją są zmiany klimatyczne przejawiające się między innymi gwałtownymi lokalnymi ulewami, huraganami i powodzią. W związku z tym palącym problemem jest potrzeba opracowywania nowych technologii dla wysokowydajnych źródeł energii i jej magazynowania. Jednym z potencjalnych rozwiązań sprzyjających dekarbonizacji środowiska i gwarantujących globalny zrównoważony rozwój jest wykorzystanie „czystych” źródeł i nośników energii. Wodór jest jednym z takich zrównoważonych nośników energii, a ogniwa paliwowe

niezwykle istotnym urządzeniami do jej generowania. Ważną rolę w opracowaniu wydajnych ogniw paliwowych odgrywają materiały wchodzące w ich skład, w szczególności elektrody i elektrolit, które powinny zapewniać odpowiedni transport ładunków, szczelność i trwałość użytkowania ogniwa bez postępującej degradacji ich właściwości i granic faz oraz efektywne elektrokatalityczne działanie przy akceptowalnej cenie.

Spośród ogniw paliwowych sporym zainteresowaniem badaczy cieszą się ogniwa do bezpośredniego utleniania borowodorków (właściwie tetrahydroboranów) metali, które charakteryzują się wysoką gęstością uzyskiwanej energii. Jednak na wydajność pracy tych ogniw ma wpływ konkurencyjny proces hydrolizy paliwa zachodzący z wydzielaniem gazowego wodoru. Z tego powodu wysiłki badawcze ukierunkowane są na inhibitowanie niekorzystnej reakcji hydrolizy borowodorku, między innymi poprzez dodanie inhibitorów reakcji lub dodatków mających zdolność adsorbowania się na powierzchni materiału katalitycznego elektrody, na której zachodzi utlenianie paliwa.

W świetle rozwijających się współcześnie badań nad doбором i modyfikacją materiału anody i elektrolitu w ogniwach paliwowych z bezpośrednim utlenianiem borowodorków, podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Panią mgr inż. Małgorzatę Graś praca jest interesującą propozycją sytuującą się w najnowszych nurtach badawczych inżynierii materiałowej i elektrochemii.

Celem badawczym niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu modyfikacji materiału anody oraz elektrolitu na parametry pracy elektrody w procesie elektrochemicznego utleniania borowodorku sodu. Jako materiał anodowy zastosowano stop magazynujący wodór $\text{LaMn Ni}_{3,55}\text{Al}_{0,30}\text{Mn}_{0,40}\text{Co}_{0,75}$ (mischmetal) w mieszaninie z nikiem karbonylkowym oraz składnikiem węglowym (grafit, nanorurki węglowe i węgle aktywne uzyskane przez karbonizację i chemiczną aktywację fusów z kawy) lub krzemem. Istotnym celem pracy było także zbadanie obecności tiomocznika w elektrolicie na przebieg elektrotleniania borowodorku sodu i jego hydrolizy. Ten ostatni proces jest niepożądaną reakcją konkurencyjną skutkującą powstawaniem gazowego wodoru i wpływającą na efektywność działania anody.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Graś ma układ klasyczny, zaczyna się od krótkiego przeglądu literaturowego, po której następuje część doświadczalna, a kończy się

posumowaniem oraz spisami cytowanej literatury i streszczeniem w języku polskim i angielskim. W części literaturowej Doktorantka starała się przybliżyć aspekty związane ze współczesnymi rozwiązaniami w magazynowaniu wodoru z uwzględnieniem między innymi: krioadsorpcji na materiałach porowatych, możliwością stosowania wodorków międzywęzłowych oraz borowodorków. W kolejnych rozdziałach przedstawiła ogólny schemat działania ogniwa paliwowego oraz omówiła najbardziej powszechne typy ogniw paliwowych, skupiając się w szczególności na ogniwach z bezpośrednim utlenianiem borowodorku. W tym kontekście przedstawiła wciąż nierozwiązane problemy i wyzwania technologiczne dla tego typu ogniw (np. stosunkowo wysoki koszt borowodorków, zachodzenie konkurencyjnej reakcji hydrolizy borowodorku, wzrost stężenia NaOH w katodzie przy stosowaniu membran z perfluorowanego Nafionu, tworzenie się pęcherzy wodoru z przestrzeni pomiędzy membraną a anodą oraz odpowiedni dobór stężenia elektrolitu i pH). Część literaturową pracy kończą rozdziały, w których omówiony jest dobór materiału anodowego w kontekście zastosowania odpowiedniego elektrokatalizatora (np. niklu) i możliwości wiązania wodoru przez międzymetaliczne związki pseudobinarne tworzone przez metale ziem rzadkich i metale przejściowe oraz rola materiałów węglowych w ogniwach paliwowych. W tym ostatnim aspekcie Doktorantka omawia szczegółowo różne nośniki katalizatora (sadza, węgle aktywne, nanorurki węglowe, grafen i polimery przewodzące) oraz możliwość magazynowania wodoru w tych materiałach.

Część literaturowa została przygotowana harmonijnie, a Autorka rozprawy omówiła poznany stan wiedzy w obszarach badań istotnych w kontekście realizowanego planu badań. Warto podkreślić, że przegląd literaturowy odnoszący się do możliwości modyfikacji materiału elektrodowego oraz elektrolitu dokonany przez Doktorantkę, pozwolił jej wyselekcjonować odpowiednio warunki prowadzenia swoich badań. Zwieńczeniem części literaturowej było dość lakoniczne przedstawienie celu pracy doktorskiej.

W części pracy obejmującej opis metodyki pomiarowej Doktorantka krótko przedstawiła sposób przygotowania zarówno materiału wykorzystywanego do badań jak i preparatykę anod. Następne rozdziały poświęciła ogólnej charakterystyce układu pomiarowego, technik elektrochemicznych stosowanych w badaniach i analizom materiałów anodowych przeprowadzonych metodami fizykochemicznymi.

Część doświadczalna pracy poświęcona omówieniu wyników uzyskanych w trakcie badań składa się z kilku części, a jej struktura odzwierciedla poszczególne etapy prac badawczych.

Pierwsza część badań koncentruje się na charakterystyce materiału elektrody, w skład której wchodził stop magazynujący wodór oraz pianka niklowa. Otrzymane wyniki potwierdziły, zresztą zgodnie z oczekiwaniami, że dodatek niklu karbonylowego wpływa na poprawę właściwości elektrokatalitycznych elektrody w procesie utleniania borowodorku sodu. W części doświadczalnej poświęconej badaniu wpływu modyfikacji materiału anody komponentem węglowym (grafit, nanorurki węglowe) lub krzemem, Doktorantka przebadła katalityczne wykorzystanie paliwa i zaprezentowała wydajność reakcji anodowego utleniania borowodorku. Uzyskane wyniki wskazywały na zwiększoną aktywność katalityczną elektrod z dodatkiem materiału węglowego oraz najwyższą wydajność wykorzystania paliwa w przypadku stosowania elektrody modyfikowanej grafitem. Zupełnie przeciwne rezultaty, przejawiające się obniżeniem aktywności katalitycznej i stopnia wykorzystania paliwa, otrzymano w przypadku obecności krzemu w materiale anody. Wykazano także, że obecność materiału węglowego w anodzie zwiększa jej przewodnictwo oraz zmniejsza opór reakcji przeniesienia elektronu podczas elektroutleniania borowodorku.

W kolejnej części prac badawczych (rozdział 14.5) Doktorantka skupiła się na analizie wpływu dodatku tiomocznika do elektrolitu ($6 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M NaBH}_4$), który pełnił rolę inhibitora konkurencyjnej reakcji hydrolizy borowodorku sodu. Eksperymenty z pomiarem zmian ciśnienia w układzie zamkniętym wykazały inhibitujący efekt tiomocznika w procesie hydrolizy borowodorku, ale potwierdziły także, że proces elektroutleniania paliwa może częściowo przebiegać z wydzieleniem wodoru. Ta część badań zawiera także bardzo ciekawe wyniki dotyczące wpływu stężenia tiomocznika na efektywność pracy anody. Zauważono, że niewielki dodatek tiomocznika ($0,016 \text{ M}$) do elektrolitu powodował poprawę aktywności katalitycznej elektrody, zwiększał wydajność prądową procesu elektrochemicznego utleniania paliwa i jednocześnie zapobiegał korozji i degradacji powierzchni elektrody. Jednocześnie analizy powierzchni elektrod, przeprowadzone technikami XPS i spektroskopii Ramana, nie wykazały zatrucia powierzchni katalizatora tiomocznikiem.

Interesującym zagadnieniem, zaprezentowanym w ostatnim rozdziale części doświadczalnej pracy, była próba zwiększenia ilości magazynowanego wodoru w materiale elektrody poprzez zastosowanie dodatku węgla aktywnych o różnej porowatości otrzymanych na drodze karbonizacji i aktywacji chemicznej fusów z kawy. W badaniach tych zauważono, że szybkość elektroutleniania borowodorku zależy od aktywności elektrody stopowej poprzedzonej procesem sorpcji/desorpcji wodoru. Ponadto mikroporowata powierzchnia węgla aktywnych wpływała z jednej strony

niekorzystnie na czas aktywacji powierzchni elektrod, ale z drugiej strony skutecznie inhibitowała szybkość uwalniania wodoru. Optymalne działanie elektrod, przejawiające się wyższą aktywnością elektrokatalityczną podczas pracy cyklicznej, zapewniały węgle aktywne charakteryzujące się największym udziałem mezoporów oraz najmniejszą zawartością tlenowych grup funkcyjnych.

Cześć doświadczalną pracy zamyka rozdział podsumowujący i przedstawiający zwięzłe wnioski z przeprowadzonych prac badawczych oraz spis cytowanej literatury naukowej. Reasumując uważam, że w części doświadczalnej Doktorantka zaprezentowała bardzo starannie uzyskane wyniki uzupełniając je dyskusją w odniesieniu do doniesień literaturowych.

Uwagi dyskusyjne

Jeśli chodzi o stronę edytorską, to stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Graś napisana jest starannie, choć oczywiście jak w każdym obszernym opracowaniu, także i tu pojawią się drobne usterki język i błędy typograficzne. Oczywiście nie zamierzam wymieniać szczegółowo wszystkich tych drobnych błędów, bo w żadnym wypadku nie umniejszają one wartości tej pracy. Wspomnę jedynie o: braku jednorodności w systemie zapisu jednostek (zapisywane z ukośnikiem lub ujemną potęgą), powtarzaniu zapisu tego samego równania reakcji chemicznej (np. równania 1 i 9), zapisywaniu nazw związków chemicznych ze zbędną spacją przed wartościowością pierwiastka (np. na str. 22 i 33) lub w nazwie pisanej łącznie (jak np. na str. 28 i 48 dla poli(alkoholu winylowego)), czy też stosowaniu nazw zwyczajowych związków chemicznych (np. na str. 23 „izopropyloamina” zamiast propano-2-amina). Warto podkreślić, że strona graficzna prezentowanych rysunków jest dopracowana w drobnych szczegółach. Niemniej jednak w kwestii dotyczącej uwag merytorycznych i edytorskich chciałbym poruszyć kilka spraw:

1. Rozdział poświęcony metodyce pomiarowej (rozdział 12), moim zdaniem, nie do końca spełnia swoją rolę. Jest to raczej ogólne wprowadzenie do stosowanych technik pomiarowych aniżeli rzetelna informacja o sposobie przeprowadzanie samego pomiaru. Tekst zawarty w tym rozdziale uzupełniłbym zdecydowanie o brakujące informacje między innymi na temat: powierzchni elektrod pracujących, zakresie częstotliwości i amplitudzie w pomiarach elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (tych informacji także nie znajduje w dyskusji i podpisach do rys. 26, 40, 41, 52 i 53), czas kondycjonowania elektrod itp. Z kolei informacje o metodyce przygotowania próbek fusów z kawy zamiast pojawić się w tym rozdziale można znaleźć w rozdziale omawiającym wyniki pomiarów

z elektrodami z dodatkiem węgla aktywnych otrzymanych w oparciu o fusy z kawy (str. 99).

2. Na str. 70 w części doświadczalnej pracy przy omawianiu wyników wpływu dodatku krzemu na aktywność elektrokatalityczną badanych elektrod, nie widzę konieczności zamieszczania informacji nt. rozpowszechnienia krzemu na Ziemi. Identyczna sytuacja ma miejsce podczas omawiania wyników związanych z testowaniem elektrod z dodatkiem węgla aktywnych otrzymywanych na bazie fusów z kawy, gdzie pojawia się akapit i rysunek (str. 98 i 99) omawiający wielkość produkcji i spożycia kawy. Uważam, że tego typu informacje nie są związane bezpośrednio z uzyskanymi i dyskutowanymi wynikami, i powinny ewentualnie znaleźć się w części literaturowej lub tej dyskutującej zasadność podjęcia tematyki badawczej.
3. W podpisie do rysunku 28 na str. 79 oraz w dyskusji wyników zamieszczonych na tym rysunku nie znalazłem informacji o szybkości przemiatań potencjałem w trakcie pomiaru. Tego typu informacja jest kluczowa w analizach Tafela, bo zasada samego pomiaru sugeruje stosowanie możliwie niskich wartości zmian potencjału w czasie.
4. Podczas omawiania rys. 38 na stronie 89 oraz w podpisie do rys. 37 na str. 88, zamieszczone krzywe na rysunkach określane są jako „krzywe chronowoltamperometryczne”. Moim zdaniem Autorce chodziło raczej o krzywe woltamperometrii cyklicznej.
5. Mam także drobne uwagi do niepełnych podpisów zamieszczonych pod rysunkami. W podpisie pod rys. 38 nie odnalazłem informacji na temat szybkości przemiatań potencjałem, a pod rys. 39 nie podano składu roztworu elektrolitu, w którym rejestrowano krzywe. Z kolei podpis pod rys. 43 nie wskazuje jakiego typu widma przedstawiono na nim. Domyślam się, że przedstawione są widma XPS.

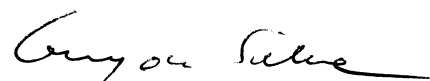
Wnioski końcowe

Praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Graś dotyczy bardzo aktualnego i ważnego zagadnienia z zakresu modyfikacji materiału anody oraz elektrolitu do potencjalnych zastosowań w ogniwach paliwowych z bezpośrednim utlenianiem borowodorków. Doktorantka wykazała się znajomością doniesień literaturowych z zakresu przedmiotu badań oraz zaplanowała i przeprowadziła w sposób kompetentny doświadczenia naukowe stosując komplementarne

techniki badawcze. W wyniku tego uzyskała szereg nowych materiałów o ciekawych właściwościach użytecznych z punktu widzenia możliwości zastosowania tych materiałów jako anod w ogniwach z bezpośrednim utlenianiem borowodorku. Większość wyników uzyskanych w ramach pracy doktorskiej została już opublikowana w specjalistycznych czasopismach naukowych, a kolejny manuskrypt jest obecnie w recenzjach. Warto podkreślić także, że część badań wchodzących w zakres pracy doktorskiej sfinansowana została przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Preludium 14, którego kierownikiem była Doktorantka.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że spełnione są warunki ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Graś do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponad to ze względu na wysoki poziom przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej, wnoszę także prośbę do Wysokiej Rady o jej wyróżnienie.



Kraków, 17 czerwiec 2021 roku

Grzegorz Sulka